

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 44 13 177 A 1

21 Aktenzeichen: P 44 13 177.1
22 Anmeldetag: 15. 4. 94
43 Offenlegungstag: 19. 10. 95

51 Int. Cl.⁸:
C 08 G 69/02
C 08 L 77/00
D 01 F 6/60
// C 08 G 69/14, 69/16,
69/26, 69/28, C 08 J
5/00, 5/18

4
DE 44 13 177 A 1

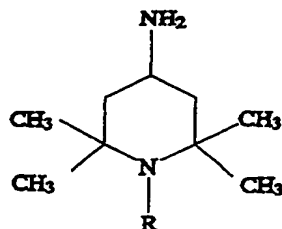
71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

74 Vertreter:
Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Frohwitter,
Geissler & Partner Patent- und Rechtsanwälte, 81679
München

72 Erfinder:
Weinerth, Klaus, Dr., 67434 Neustadt, DE; Mell,
Karlheinz, 67067 Ludwigshafen, DE; Matthies, Paul,
Dr., 69121 Heidelberg, DE; Beer, Ludwig, Dr., 67061
Ludwigshafen, DE

54 Inhärent hitzestabilisierte Polyamide

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
inhärent hitzestabilisierten Polyamiden, wobei die Polymeri-
sation bzw. Polykondensation in Gegenwart von mindestens
einer Triacetondiamin-Verbindung der Formel



durchgeführt wird, wobei R Wasserstoff oder Kohlenwasser-
stoffreste mit 1 bis 20 C-Atomen, bevorzugt Alkylgruppen
mit 1 bis 18 C-Atomen, oder eine Benzylgruppe bedeutet.

DE 44 13 177 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 95 508 042/373

13/30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Beschreibung

Die Erfindung betrifft verbesserte Polyamide. Insbesondere betrifft die Erfindung inhärent hitzestabilisierte Polyamide. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Polyamide und ihre Verwendung.

Die Hitzebeständigkeit von Polyamiden, u. a. auch von Polyamid 6 und Polyamid 66, ist für manche Anwendungen nicht ausreichend. So können sich z. B. Probleme bei der Anfärbung durch chemische Veränderungen (oxidativ/thermische Schädigung) der Polymere bei Hitzefixier-(Heat Setting-)prozessen von Teppichfäden oder textilen Flächengebilden ergeben. Diese Probleme können endlose oder geschnittene Fäden (Stapelfasern) betreffen. Es ist bekannt, den Polyamiden Stabilisatoren zur Verbesserung dieser Eigenschaften zuzusetzen. Ein derartiger Zusatz kann vor, während oder nach der Polymerisation erfolgen, z. B. auch erst während der Verarbeitung. Die üblichen bekannten Stabilisatoren werden dem Polymeren beigemischt und sind nicht an die Polymerkette gebunden. Sie können daher bei der Verarbeitung oder im Gebrauch mehr oder minder leicht aus dem Polymeren auswandern, verdampfen oder ausgewaschen werden, so daß sich die Wirksamkeit der Stabilisierung in unerwünschter Weise vermindert und Verunreinigungen an die Umgebung (Luft, Färbebad) abgegeben werden können.

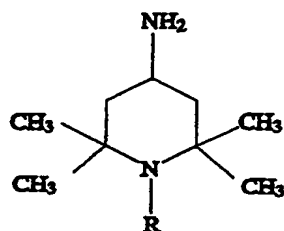
DE-OS 20 40 975, Sankyo Co. Ltd., beschreibt die Stabilisierung synthetischer Polymere, u. a. auch von Polyamiden, mit 4-Aminopiperidin-Derivaten. Unter der Vielzahl der dort aufgeführten 4-Aminopiperidin-Derivate ist auch 4-Amino-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin offenbart (vgl. Seite 8, Nr. 32 der Druckschrift). Jedoch wird dieses Piperidin-Derivat weder besonders hervorgehoben noch wird es in einem Beispiel verwendet. Gemäß dieser Druckschrift werden die 4-Aminopiperidin-Derivate mit den fertigen Polymeren vermischt, ohne daß diese an die Polymerkette gebunden sind.

DE-PS 39 32 912, Sandoz, betrifft Polyamide, die im Molekül Reste mit sterisch gehinderten Aminogruppen, insbesondere 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-4-Reste enthalten. Die Anzahl der Reste beträgt im Mittel 5 bis 200 pro Polyamidmolekül. Gemäß der Patentschrift eignen sich diese Polyamide u. a. zur Verbesserung der Anfärbbarkeit von Polyamiden und als Lichtstabilisatoren für Kunststoffe; sie sollen diesen dafür in Mengen von 1–10 Gew.-% zugesetzt werden und insbesondere in der Schmelze eingemischt werden.

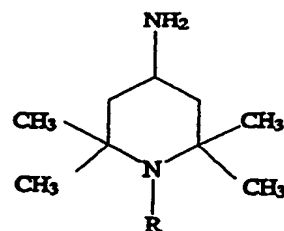
In einem Aufsatz in Poly. Deg. and Stab. 21, 251–262 (1988), wird beschrieben, daß die Lichtbeständigkeit von Polyamid 66 durch einen Zusatz von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol (TMP) verbessert wird. Bei einer Nachkondensation des TMP-haltigen Polyamid 66 in der Schmelze bei 275°C unter Wasserdampf-atmosphäre habe, wie die Autoren annehmen, TMP mit den Carboxyl-Endgruppen des Polyamids reagiert (s. S. 259 des Aufsatzes). Allerdings gebe es Anzeichen für eine (unerwünschte) Vernetzung während der späteren Stadien der Belichtung.

Es ist bekannt, Amine oder Mono- oder Dicarbonsäuren als Kettenregler bei der Polymerisation von Polyamiden zu verwenden, wobei in der Praxis weit überwiegend Monocarbonsäuren für diesen Zweck eingesetzt werden.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, inhärent hitzestabilisierte Polyamide und Verfahren zu ihrer Herstellung bereitzustellen. Es wurde gefunden, daß Polyamide durch einen schon vor Beginn oder im Verlauf der Polymerisation erfolgenden Zusatz von Triacetondiamin-Verbindung der Formel



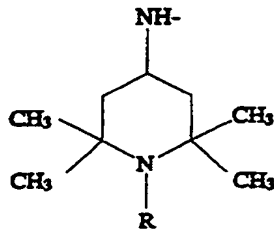
gegen Hitzeschädigung stabilisiert werden können. Hierbei bedeutet R Wasserstoff (4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) oder Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 C-Atomen, bevorzugt Alkylgruppen (4-Amino-1-alkyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) mit 1 bis 18 C-Atomen, oder eine Benzylgruppe. Somit betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bzw. Polykondensation von Ausgangsmonomeren in Gegenwart von mindestens einer Triacetondiamin-Verbindung der Formel



durchgeführt wird, wobei R Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 C-Atomen, bevorzugt Alkyl-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

gruppen mit 1 bis 18 C-Atomen, oder eine Benzylgruppe bedeutet. Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen beschrieben. Weiterhin betrifft die Erfindung ein inhärent hitzestabilisiertes Polyamid, das durch einen an die Polymerkette chemisch gebundenen Aminrest der Formel



gekennzeichnet ist, wobei R die obengenannte Bedeutung hat. Bevorzugte erfindungsgemäße Polyamide sind in den entsprechenden Unteransprüchen definiert.

Die Triacetondiamin-Verbindung wird den Ausgangsmonomeren oder der polymerisierenden Reaktionsmischung zugesetzt und wird durch Reaktion seiner primären Aminogruppe mit den Ausgangsmonomeren bzw. mit den Carboxylgruppen des entstehenden Polyamids an das Kettenende der Polymerkette gebunden. Die sekundäre Aminogruppe der Triacetondiamin-Verbindung reagiert dabei wegen sterischer Hinderung nicht. Somit wirkt die Triacetondiamin-Verbindung auch als Kettenregler.

Durch die chemische Bindung der Triacetondiamin-Verbindung an die Polymerkette des Polyamids werden inhärent stabilisierte Polyamide erhalten. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet somit den Vorteil, daß ein ansonsten für das Einmischen eines Stabilisators in das Polyamid benötigter gesonderter Verfahrensschritt nicht mehr erforderlich ist. Hiermit entfallen Probleme bzw. Qualitätsminderungen, wie sie beim Einmischen eines Stabilisators nach oberflächlicher Aufbringung auf das Polyamidgranulat, durch Unverträglichkeit, Viskositätsabbau, Auswandern, Verdampfen oder Auswaschen des Stabilisators oder eine doppelte Beanspruchung wie z. B. beim Einkonfektionieren entstehen können. Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden die Polyamide durch die Triacetondiamin-Verbindung gegen Schädigung durch Hitzeeinwirkung und Thermooxidation bei der Verarbeitung und im Gebrauch geschützt.

Die Polymerisation bzw. Polykondensation der Ausgangsmonomere in Gegenwart der Triacetondiamin-Verbindung wird vorzugsweise nach den üblichen Verfahren durchgeführt. So kann die Polymerisation des Caprolactams in Gegenwart von Triacetondiamin ($R = H$) beispielsweise nach den in DE 14 95 198 und DE 25 58 480 beschriebenen kontinuierlichen Verfahren erfolgen. Die Polymerisation von AH-Salz in Gegenwart von Triacetondiamin kann nach dem üblichen diskontinuierlichen Verfahren (siehe: Polymerization Processes S. 424—467, insbesondere S. 444—446, Interscience, New York, 1977) oder nach einem kontinuierlichen Verfahren, z. B. gemäß EP 129 196, erfolgen. Grundsätzlich können die Triacetondiamin-Verbindung und die Ausgangsmonomeren getrennt oder als Gemisch dem Reaktor zugeführt werden. Vorzugsweise führt man die Triacetondiamin-Verbindung nach einem vorgegebenen Menge-/Zeit-Programm zu.

In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Ausgangsmonomere Caprolactam oder mindestens eine Dicarbonsäure A ausgewählt aus Adipinsäure, Sebacinsäure und Terephthalsäure und mindestens ein Diamin ausgewählt aus Hexamethyldiamin und Tetramethyldiamin, oder Dicarbonsäure-Diamin-Salze davon, polymerisiert bzw. polykondensiert. Besonders bevorzugt ist Caprolactam. Als Dicarbonsäure A besonders bevorzugt sind Adipinsäure und Terephthalsäure. Bei entsprechender Auswahl der Ausgangsmonomeren führt die Polymerisation bzw. Polykondensation zu den bevorzugten Polyamiden Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 46 oder Polyamid 610.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Triacetondiamin-Verbindung den Ausgangsmonomeren in einer Menge von 0,03 bis 0,8 Mol-%, vorzugsweise von 0,06 bis 0,4 Mol-%, jeweils bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids zugesetzt. Diese Mengenangabe bezieht sich beispielsweise bei der Herstellung von Polyamid 6 auf 1 Mol Caprolactam oder bei der Herstellung von Polyamid 66 auf 0,5 Mol AH-Salz. Es wurde festgestellt, daß bei Mengen von unter 0,03 Mol-% keine ausreichende Stabilisierung erreicht wird, wohingegen bei Mengen über 0,8 Mol-% der gewünschte Polymerisationsgrad wegen der Reglerwirkung der Triacetondiamin-Verbindung nicht erreicht wird.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird die Triacetondiamin-Verbindung mit mindestens einem der üblichen Kettenregler kombiniert. Geeignete Kettenregler sind z. B. Monocarbonsäuren wie Essigsäure, Propionsäure und Benzoesäure. Hierbei werden die Kettenreglerkombination und die angewandten Mengen u. a. nach dem gewünschten Amino-Endgruppengehalt des Endproduktes und nach der gewünschten Schmelzestabilität ausgewählt. Der Amino-Endgruppengehalt richtet sich dabei nach der gewünschten Anfärbbarkeit der Fäden bzw. Fasern. Die Schmelzestabilität richtet sich nach den praktischen Erfordernissen bei der Verarbeitung der Produkte, insbesondere bei der Verspinnung.

Vorzugsweise enthält das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Polyamid 6 (Polycaprolactam) neben der Triacetondiamin-Verbindung Dicarbonsäuren B als Kettenregler. Insbesondere bei Polyamid 6 besitzen derartige Produkte neben der erforderlichen Schmelzestabilität, der gewünschten Anfärbbarkeit der Fäden bzw. Fasern und einer guten Hitzestabilität außerdem eine verbesserte Festigkeit der dabei erhaltenen Fäden, insbesondere beim Schnellspinnen mit sehr hohen Geschwindigkeiten.

Die als Kettenregler in Kombination mit der Triacetondiamin-Verbindung eingesetzten Dicarbonsäuren B

THIS PAGE BLANK (USPTO)

können gleich den als Dicarbonsäure A eingesetzten Dicarbonsäuren seine oder verschieden davon sein. Sie werden vorzugsweise ausgewählt aus: C₄—C₁₀-Alkandicarbonsäuren, insbesondere Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und Dodecandisäure; C₅—C₈-Cycloalkandicarbonsäuren, insbesondere Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure; sowie Benzol- und Naphthalindicarbonsäuren, insbesondere Isophthalsäure, Terephthalsäure und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure. Vorzugsweise setzt man die Dicarbonsäuren B in einer Menge von 0,06 bis 0,6 Mol-%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Mol-%, jeweils bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, ein.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung erfindungsgemäßer; inhärent hitzestabilsierter Polyamide zur Herstellung von Fäden, Fasern oder Folien. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Fäden auf der Basis von Polycaprolactam durch Schnellspinnen bei Abzugsgeschwindigkeiten von mindestens 4000 m/min sowie die daraus hergestellten Fäden. Darüber hinaus umfaßt die Erfindung die Verwendung erfindungsgemäß hergestellter Fäden zur Herstellung von Fasern und Flächengebilden sowie die durch diese Verwendung erhältlichen Fasern und Flächengebilde.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Beispiele erläutert.

Allgemeines zu den Beispielen

Die relative Viskosität der Polyamide (Granulat und Fäden) wurde in 1%iger Lösung (1 g/100 ml) in konzentrierter Schwefelsäure (96 Gew.-%) bei 25°C bestimmt. Die Bestimmung des Endgruppengehalts wurde als acidimetrische Titration durchgeführt. Die Amino-Endgruppen wurden in einer Lösung in Phenol/Methanol 70 : 30 (Gewichtsteile) mit Perchlorsäure titriert. Die Carboxyl-Endgruppen wurden in einer Lösung in Benzylalkohol mit Kalilauge titriert.

Der Gehalt der Polyamide an der Triacetondiamin-Verbindung und ggf. an Dicarbonsäuren kann nach Hydrolyse einer Probe in verdünnter Mineralsäure durch Analyse des Hydrolysats nach üblichen Methoden, etwa gaschromatographisch, bestimmt werden.

Die Bestimmung der Hitzebeständigkeit der Polyamidfäden erfolgte unter Bedingungen, die denen von Thermofixierprozessen in Folgebehandlungsstufen wie z. B. Hitzefixieren (Heatsetzen) von BCF (bulk continuous filament) oder Spannrahmenfixierung textiler Flächengebilde weitgehend entsprechen. Von den verstreckten Fäden wurden Stränge von jeweils 5 g abgewieft, zusammen mit den Vergleichsmustern auf einer Haltevorrichtung rasch in einen auf 185°C vorgeheizten Umluftofen eingebracht und dort ab Wiedererreichen der in unmittelbarer Probenähe gemessenen Lufttemperatur weiter 120 Sekunden belassen. Anschließend wird die Probe sofort entnommen und bei 20°C Raumtemperatur an der Luft abgekühlt. Zu vergleichende Fäden wurden gemeinsam behandelt.

Als Maß der eingetretenen Schädigung wurde (im Vergleich zu einer unbehandelten Probe des gleichen Fadens) die Abnahme der relativen Viskosität und des Aminogruppengehaltes sowie die Zunahme des Carboxylgruppengehaltes bewertet.

Die absolute Abnahme der basischen Gruppen wird anschließend zur praxisgerechteren Beurteilung in eine prozentuale Abnahme, bezogen auf die unbehandelte Garnprobe umgerechnet.

Die Höchstzugkraftdehnung wurde mit einem Uster-Tensorapid-I-Meßgerät bestimmt, wobei die Einspannlänge bei vororientierten Fäden (POY) 200 mm, bei verstreckten und texturierten Fäden 500 mm betrug. Die Prüfzeit bis zum Bruch der Fäden lag im Bereich 20 ± 2 Sekunden. Die Vorspannkraft betrug bei POY 0,025 cN/dtex, bei verstreckten Fäden 0,05 cN/dtex.

Die feinheitbezogene Höchstzugkraft R_H wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$R_H = F_H / T_v$$

wobei F_H die Höchstzugkraft [cN] und T_v die Ausgangsfeinheit [dtex] bedeuten. Als Höchstzugkraft wurde der größte Wert bei den Höchstzugkraftdehnungs-Messungen verwendet.

Die Höchstzugkraftdehnung E_H wurde als Verhältnis der Längenänderung Δl bei Erreichen der Höchstzugkraft zur Ausgangslänge l_v der Meßprobe gemäß folgender Gleichung bestimmt:

$$E_H = \Delta l \cdot 100\% / l_v$$

wobei sich Δl aus der Differenz der Länge der Probe bei Höchstzugkraft, l_H, und der Ausgangslänge l_v errechnet.

Beispiel 1

Als Polymerisationsreaktor wurde ein VK-Rohr nach EP 20946 aus nichtrostendem Stahl, Werkstoff Nr. 1.4541, verwendet. Das VK-Rohr hatte ein Betriebsvolumen von 340 l und wurde mit einem Wärmeträgeröl beheizt.

Eine Mischung aus 100 Gewichtsteilen geschmolzenem Caprolactam, 0,5 Gewichtsteilen Wasser und 0,33 Gewichtsteilen Terephthalsäure wurde dem VK-Rohr oben in der ersten Reaktionszone kontinuierlich in einer Menge von 41 kg/h unter Rühren zugeführt. Gleichzeitig wurde Triacetondiamin als separater Strom dem VK-Rohr in der ersten Reaktionszone kontinuierlich in einer Menge von 55 ml/h zugeführt. Die Konzentration an Triacetondiamin betrug damit 0,087 Mol-%, die Konzentration an Terephthalsäure 0,23 Mol-%, jeweils bezogen auf 1 Mol Caprolactam. Die Temperatur der ersten Reaktionszone betrug 266°C; der Druck in der Dampfphase über der ersten Reaktionszone betrug 1,5 bar absolut. Polycaprolactam wurde unten aus dem VK-Rohr ausgetragen, in Granulat übergeführt, mit heißem Wasser extrahiert und getrocknet. Das getrocknete Polymer hatte eine relative Viskosität von 2,70, einen Amino-Endgruppengehalt von 39 meq/kg und einen

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Carboxyl-Endgruppengehalt von 65 meq/kg.

Das Produkt wurde bei 275°C Schmelztemperatur auf einer Ems-Inventa-Pilotspinnanlage mit 23 g/min pro Düse aus Düsen mit 0,2 mm Lochdurchmesser und 0,6 mm Düsenkanallänge als Galetten-POY schnellgesponnen.

Die Geschwindigkeiten betrugen für das 1. Duo 4520 m/min, für das 2. Duo 4530 m/min und den Barmag Craft-Wickler 4500 m/min.

Unterhalb der Düse wurden die Fäden in einem Barmag Blasschacht mit Queranblasung durch einen Luftstrom mit 20°C/65% relative Feuchte und 0,4 m/sec Geschwindigkeit gekühlt. Die Präparierung erfolgte mit einer handelsüblichen Präparation (Limanol E 100, Fa. Schill & Seilacher, 0,65% Auflage auf Faden) über Dosierpumpe und keramische Öler im Blasschacht. Das POY hatte folgende Kenndaten: Höchstzugkraftdehnung 72%, feinheitsbezogene Höchstzugkraft 4,1 cN/dtex, Uster Normaltest U% = 0,6.

Anschließend wurde auf einer Zinser 14 S Streckzwirnmaschine kalt mit einem Streckverhältnis 1 : 1,363 mit 820 m/min nachverstreckt. Die so erhaltenen Fäden hatten eine Höchstzugkraftdehnung von 37%, eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 5,2 cN/dtex und eine Ustergleichmäßigkeit U% (Normaltest) von 0,7. Der Titer war 43,1 f 12 dtex.

Die relative Viskosität war 2,70, die Amino-Endgruppenkonzentration betrug 35 und die Carboxyl-Endgruppenkonzentration 63 meq/kg.

Vergleichsbeispiel 1

Handelsübliches Polyamid 6 der relativen Viskosität 2,67 ohne Triacetondiamin wurde unter identischen Bedingungen wie im Beispiel 1 versponnen. Das POY hatte folgende Kenndaten: Höchstzugkraftdehnung 73%, feinheitsbezogene Höchstzugkraft 4,0 cN/dtex, Uster Normaltest U% = 0,6.

Anschließend wurde mit einem Streckverhältnis von 1 : 1,336 kalt nachverstreckt. Die so erhaltenen Fäden hatten eine Höchstzugkraftdehnung von 43%, eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 4,8 cN/dtex und eine Ustergleichmäßigkeit U% (Normaltest) von 0,5. Der Titer war 43,8 f 12 dtex. Die relative Viskosität war 2,66, der Gehalt an Amino-Endgruppen betrug 32 meq/kg und an Carboxyl-Endgruppen 53 meq/kg.

Die Fäden wurden einer Wärmebehandlung von 120 s in Luft von 185°C unterworfen und zeigten folgende Werte:

Tabelle 1

| | | Beispiel 1 | Vergleichs- beispiel 1 |
|---------------------------------|-------------|------------|---------------------------|
| relative Viskosität | unbehandelt | 2,70 | 2,66 |
| | behandelt | 2,45 | 2,20 |
| | Abnahme | - 0,25 | - 0,46 |
| Amino-Endgruppen (meq/kg) | unbehandelt | 35 | 32 |
| | behandelt | 26 | 21 |
| | Abnahme | - 9 | - 11 |
| | Abnahme (%) | - 26% | - 34% |
| Carboxyl-Endgruppen (meq/kg) | unbehandelt | 63 | 53 |
| | behandelt | 67 | 71 |
| | Zunahme | + 4 | + 18 |

Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß die erfindungsgemäßen Polyamide 6 nach der Wärmebehandlung eine geringere Abnahme der relativen Viskosität und des Aminogruppenegehalts sowie eine kleinere Zunahme des Carboxylgruppengehaltes zeigen als das Polyamid von Vergleichsbeispiel 1 und somit eine bessere Hitzestabilisierung aufweisen.

Beispiel 2

Caprolactam wurde in demselben VK-Rohr wie in Beispiel 1 unter Zusatz von 0,38 Mol-% Terephthalsäure, 0,20 Mol-% Triacetondiamin, 0,5 Gew.-% Wasser und 0,3 Gew.-% Titandioxid (als Mattierungsmittel) polymerisiert. Die Polymerisation wurde bei einem Durchsatz von 25 kg/h und einer Temperatur von 255°C in der ersten Reaktionszone unter Normaldruck durchgeführt. Die Arbeitsweise entsprach im übrigen der von Beispiel 1. Das getrocknete Produkt hatte eine relative Viskosität von 2,37, einen Amino-Endgruppengehalt von 45 meq/kg und einen Carboxyl-Endgruppengehalt von 79 meq/kg.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Das Produkt wurde in einem Barmag-Einschneckenextruder aufgeschmolzen und mit 270°C Schmelztemperatur einem Spinnsystem vom Typ Barmag SP 42 zugeführt. Aus einer Fördermenge von 22,6 g/min und Düse sowie der Verwendung von 12-Loch-Spinnköpfen mit Kapillarbohrungen von 0,20 mm Durchmesser und 0,60 mm Länge ergab sich bei 4500 m/min Aufspulgeschwindigkeit ein Spinn-(POY-)Titer von 52 f 12 dtex. Nach

Passieren eines Blasschachtes mit Querstromanblasung von 0,40 m/sec und Präparierung mit 0,60 bis 0,65% einer handelsüblichen Präparation (Limanol E 100 von Fa. Schill & Seilacher als 8%ige Lösung) wurden die Fäden über 2 Galettenduos mit 4510 bzw. 4535 m/min abgezogen. Als Spulkopf wurde ein achsgetriebener Barmag Craft Wickler eingesetzt. Das POY hatte eine Höchstzugkraftdehnung von 65%, eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 4,6 cN/dtex und einen Kochschrumpf von 9%.

Das POY wurde auf einer Streckzwirnmachine Rieter J5/10a mit 748 in/min kalt streckgezwirnt. Die Anspannung betrug im Vorstreckfeld 0,8%, das Gesamtstreckverhältnis war 1 : 1,298.

Die verstreckten Filamente hatten eine Höchstzugkraftdehnung von 36%, eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 5,2 cN/dtex, einen Titer von 44 f 12 dtex und einen Usterwert U% (Normaltest) von 0,7.

Die relative Viskosität wurde mit 2,41, die Amino-Endgruppen wurden mit 42 und die Carboxyl-Endgruppen wurden mit 74 meq/kg bestimmt.

Vergleichsbeispiel 2

Handelsübliches Polyamid 6 der relativen Viskosität 2,39, das kein Triacetondiamin enthielt, wurde in der im Beispiel 2 beschriebenen Weise extrudiert. Abkühlung und Präparierung der Fäden erfolgten wie zuvor beschrieben. Aufgespult wurde galettenios mit 4500 m/min. Das POY hatten eine Höchstzugkraftdehnung von 62%, eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 4,2 cN/dtex und einen Kochschrumpf von 9%.

Das POY wurde wie in Beispiel 2 kalt nachverstreckt, das Gesamtstreckverhältnis betrug in diesem Fall 1 : 1,279. Die verstreckten Filamente hatten eine Höchstzugkraftdehnung von 34%, eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 4,6 cN/dtex, einen Titer von 43,6 f 12 dtex und einen Uster-Wert U% (Normaltest) von 0,9.

Die relative Viskosität der Fäden betrug 2,41, die Amino-Endgruppen wurden mit 25 und die Carboxyl-Endgruppen mit 65 meq/kg bestimmt.

Die Fäden wurden den einer textilen Spannrahmenfixierung entsprechenden Bedingungen (185°C Heißluft, 120 sec) unterworfen und folgende Kennzahlen gemessen:

Tabelle 2

| | | Beispiel 2 | Vergleichsbeispiel 2 |
|------------------------------|-------------|------------|----------------------|
| relative Viskosität | unbehandelt | 2,41 | 2,41 |
| | behandelt | 2,28 | 1,84 |
| | Abnahme | - 0,13 | - 0,57 |
| Amino-Endgruppen (meq/kg) | unbehandelt | 42 | 25 |
| | behandelt | 34 | 13 |
| | Abnahme | - 8 | - 12 |
| | Abnahme (%) | - 19% | - 48% |
| Carboxyl-Endgruppen (meq/kg) | unbehandelt | 74 | 65 |
| | behandelt | 75 | 93 |
| | Zunahme | + 1 | + 28 |

Tabelle 2 zeigt anschaulich, daß in Gegenwart von Triacetondiamin zu Polyamid 6 polymerisiertes Caprolactam eine bessere Hitzestabilisierung zeigt als das Polyamid 6 von Vergleichsbeispiel 2, das kein Triacetondiamin enthält.

Beispiel 3

Nach Beispiel 2, jedoch ohne Zusatz von Titandioxid, hergestelltes Polyamid wurde entsprechend Beispiel 2 schnellgesponnen. Das POY hatte eine Höchstzugkraftdehnung von 64%, eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 4,7 cN/dtex und einen Kochschrumpf von 10%.

Die Verstreckung erfolgte unter den in Beispiel 2 angeführten Bedingungen. Die verstreckten Fäden hatten danach eine Höchstzugkraftdehnung von 37%, eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 5,4 cN/dtex, einen Kochschrumpf von 14%, eine Ustergleichmäßigkeit U% (Normaltest) von 0,8 und einen Titer von 44 f 12 dtex.

Die relative Viskosität betrug 2,40, die Amino-Endgruppen waren 42 und die Carboxyl-Endgruppen 74

THIS PAGE BLANK (USPTO)

meq/kg.

Vergleichsbeispiel 3A/3B

2 Typen von handelsüblichem Polyamid 6 der relativen Viskosität 2,40 (3A) bzw. 2,44 (3B) wurden entsprechend Beispiel 2 schnellgesponnen. Die Spinntemperatur betrug 275°C, die Geschwindigkeit der Galettenduos 4510 bzw. 4520 m/min.

Tabelle 3

Das POY hatte folgende Kennzahlen:

| | Beispiel 3A | Beispiel 3B |
|---|--------------|--------------|
| Höchstzugkraftdehnung feinheitsbezogene | 64% | 68% |
| Höchstzugkraft | 4,4 cN/dtex | 4,2 cN/dtex |
| Kochschrumpf | 8% | 8% |
| Uster (Normaltest) U% | 0,6% | 0,5% |
| Titer | 51 f 12 dtex | 52 f 12 dtex |
| Das POY wurde anschließend auf Streckzwirnmaschinen kalt ver- streckt mit den Streckverhältnissen: | | |
| | 1 : 1,257 | 1 : 1,313 |
| und hatte die Daten: | | |
| Höchstzugkraftdehnung feinheitsbezogene | 44% | 38% |
| Höchstzugkraft | 5,0 cN/dtex | 4,8 cN/dtex |
| Kochschrumpf | 11% | 12% |
| Uster (Normaltest) U% | 0,6% | 0,8% |
| Titer | 45 f 12 dtex | 43 f 12 dtex |

Nach der Heißluftbehandlung wurden folgende Daten ermittelt:

| | | Beispiel 3 | Vergleich 3A | Vergleich 3B |
|--------------------------------|-------------|------------|--------------|--------------|
| relative Viskosität | unbehandelt | 2,40 | 2,37 | 2,45 |
| | behandelt | 2,19 | 1,93 | 2,23 |
| | Abnahme | - 0,21 | - 0,44 | - 0,22 |
| Amino-Endgruppen (meq/kg) | unbehandelt | 42 | 24 | 43 |
| | behandelt | 34 | 16 | 27 |
| | Abnahme | - 8 | - 8 | - 16 |
| | Abnahme (%) | - 19% | - 33% | - 37% |
| Carboxyl-Endgrupp. (meq/kg) | unbehandelt | 74 | 65 | 51 |
| | behandelt | 78 | 86 | 64 |
| | Zunahme | + 4 | + 21 | + 13 |

Gemäß Tabelle 3 zeigt das erfindungsgemäße Polyamid 6 eine bessere Hitzestabilisierung als die Polyamide 6 der Vergleichsbeispiele.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Beispiel 4

Caprolactam wurde in demselben VK-Rohr wie in Beispiel 1 unter Zusatz von 0,55 Gew.-% (0,375 Mol.-%) Terephthalsäure, 0,33 Gew.-% (0,239 Mol.-%) Triacetondiamin, 0,5 Gew.-% Wasser und 0,3 Gew.-% Titandioxid polymerisiert. Die Polymerisation wurde bei einem Durchsatz von 25 kg/h und einer Temperatur von 255°C in der ersten Reaktionszone unter Normaldruck durchgeführt. Die Arbeitsweise entsprach im übrigen der von Beispiel 1. Das getrocknete Produkt hatte eine relative Viskosität von 2,42, einen Amino-Endgruppengehalt von 46 meq/kg und einen Carboxyl-Endgruppengehalt von 70 meq/kg. Der Gehalt an extrahierbaren Bestandteilen betrug 0,38%.

Es wurde entsprechend Vergleichsbeispiel 2 galettenlos bei 4500 m/min versponnen, anschließend mit einem Streckverhältnis von 1 : 1,229 kalt verstreckt und mit 600 m/min geschärt.

Das POY hatte eine Feinheit von 52 f 12 dtex, 59% Höchstzugkraftdehnung und eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 4,1 cN/dtex.

Beim Elkomtertest (Spaltbreite 45 µm) wurden im Mittel 0,5 Fehler/100 km gemessen.

Nach Verstreckung stellte sich eine Höchstzugkraftdehnung von 36% und eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 4,3 cN/dtex ein. Der Titer betrug 46 f 12 dtex.

Vergleichsbeispiel 4

Caprolactam wurde in demselben VK-Rohr wie in Beispiel 4 unter Zusatz von 0,53 Gew.-% (0,361 Mol.-%) Terephthalsäure, 0,5 Gew.-% Wasser und 0,3 Gew.-% Titandioxid polymerisiert. Die Polymerisation wurde bei einer Temperatur von 252°C in der ersten Reaktionszone durchgeführt. Die Arbeitsweise entsprach im übrigen der von Beispiel 4. Das getrocknete Produkt hatte eine relative Viskosität von 2,39, einen Amino-Endgruppengehalt von 27 meq/kg und einen Carboxyl-Endgruppengehalt von 92 meq/kg. Der Gehalt an extrahierbaren Bestandteilen betrug 0,32%.

Auf 50 kg obiger Polyamid 6-Schnitzel wurden 165 g Triacetondiamin (TAD) (0,33 Gew.-%) flüssig durch 2stündiges Mischen in einem Rühradmixer aufgetrommelt.

Die Schnitzel enthielten damit die gleiche Menge an TAD in Substanz zugemischt und praktisch den gleichen Terephthalsäure-Gehalt (einpolymerisiert) wie vorstehend beschriebenes Produkt 4; bis auf die Art der TAD-Zugabe stimmten die beiden Produkte überein.

Das aufgetrommelte TAD zieht nicht (vollständig) in die Schnitzel ein. Sie bleiben TAD-feucht und von intensivem Amingeruch. Diese Eigenschaft ist bei der Handhabung äußerst nachteilig, auch sind umfangreiche Sicherheitsvorkehrungen erforderlich, da TAD ätzend wirkt.

Während der Verweilzeit im Spinnsystem baut in Beispiel 4 die Viskosität normal auf, während sie in Vergleichsbeispiel 4 drastisch abbaut. Vorteilhaft sind auch die bei Beispiel 4 vergleichsweise geringe Änderung von Aminogruppen und extrahierbaren Bestandteilen (Bestimmung: 16 Stunden Extraktion mit Methanol am Rückfluß) sowie die Tatsache, daß wesentlich weniger Spinnrauch im Düsenbereich bei der Verspinnung entsteht.

Tabelle 4

Chemische Daten von freifallenden Fäden

| | Beispiel 4 | Vergleichsbeispiel 4 |
|---------------------|----------------------------|----------------------------|
| relative Viskosität | 2,48 (+ 0,06) ¹ | 2,24 (- 0,15) ¹ |
| Endgruppen | | |
| Amino- (meq/kg) | 43 (- 3) | 54 (+ 27) |
| Carboxyl- (meq/kg) | 67 (- 3) | 88 (- 4) |
| Extrakt (%) | 1,4 (+ 1,0) | 1,8 (+ 1,5) |

1) Werte in Klammern: Veränderung im Vergleich zu eingesetzten Schnitzeln, bei Vergleichsbeispiel 4 im Vergleich zum Basispolymer ohne TAD.

Die Verspinnung und Weiterverarbeitung erfolgte unter den im Beispiel 4 aufgeführten Bedingungen. Das POY hatte eine Feinheit von 52 f 12 dtex, 54% Höchstzugkraftdehnung und eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 3,8 cN/dtex. Beim Elkomtertest wurden im Mittel 7,5 Fehler (Knötchen, Kapillarbrüche, Schlingen)/100 km gefunden.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Nach Verstreckung stellte sich eine Höchstzugkraftdehnung von 35% und eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von 4,2 cN/dtex ein.

Tabelle 5

| | Beispiel 4 | Vergleichsbeispiel 4 |
|-----------------------------|------------|----------------------|
| Spinnbrüche/100 kg | 1,2 | 4,0 |
| Elkometertest Fehler/100 km | 0,5 | 7,5 |
| Streckfehler/100 kg | 1,8 | 14,5 |
| Schärfefehler/100 km | 0,037 | > 0,65 |

Wie Tabelle 5 zu entnehmen ist, weist das erfindungsgemäße Polyamid 6 von Beispiel 4 in allen Verarbeitungsstufen niedrigere Fehlerzahlen auf als das Polyamid 6 von Vergleichsbeispiel 4, bei dem TAD dem Polyamid in Substanz zugemischt wurde.

In Beispiel 4 ist TAD vollständiger/fester im Polyamid verankert als in Vergleichsbeispiel 4. So geht bei Extraktionsprozessen (wie z. B. bei Färbungen) weniger Amin in die wäßrige Phase über.

Nach 1stündiger Extraktion von ohne Präparation aufgespultem POY mit siedendem Wasser am Rückfluß wurden folgende chemische Daten bestimmt:

Tabelle 6

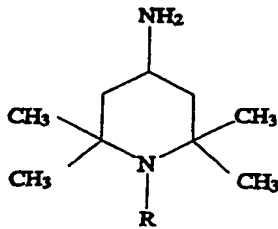
| | Beispiel 4 | Vergleichsbeispiel 4 |
|--|------------|----------------------|
| rel. Viskosität vor Extraktion | 2,42 | 2,20 |
| nach Extraktion | 2,49 | 2,26 |
| Differenz | + 0,07 | + 0,06 |
| Amino-Endgruppen (meq/kg) vor Extraktion | 42 | 55 |
| nach Extraktion | 42 | 50 |
| Differenz | ± 0 | - 5 |

Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, bleibt beim erfindungsgemäßen Polyamid die Anzahl der Amino-Endgruppen vor und nach der Extraktion gleich, wohingegen beim Vergleichsbeispiel nach der Extraktion weniger Amino-Endgruppen vorliegen. Somit geht beim erfindungsgemäßen Polyamid bei der Extraktion weniger Amin in die wäßrige Phase über.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bzw. Polykondensation von Ausgangsmonomeren in Gegenwart von mindestens einer Triacetondiamin-Verbindung der Formel

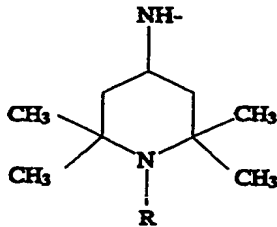
THIS PAGE BLANK (USPTO)



durchgeführt wird, wobei R Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 C-Atomen, bevorzugt Alkylgruppen mit 1 bis 18 C-Atomen, oder eine Benzylgruppe bedeutet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bzw. Polykondensation zu Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 46 oder Polyamid 610 in Gegenwart der Triacetondiamin-Verbindung durchgeführt wird.

3. Inhärent hitzestabilisiertes Polyamid, gekennzeichnet durch einen an die Polymerkette chemisch gebundenen Aminrest der Formel



wobei R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

4. Polyamid nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es nach einem der Verfahren zur Herstellung von Polyamiden gemäß Anspruch 1 oder 2 herstellbar, insbesondere hergestellt, ist.

5. Polyamid nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,03 bis 0,8 mol-%, vorzugsweise 0,06 bis 0,4 mol-%, des Aminrestes bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen der Polymerkette des Polyamids enthält.

6. Polyamid nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid in Form von Fäden, Fasern oder Folien vorliegt.

7. Verwendung des Polyamids nach einem der Ansprüche 3 bis 6 zur Herstellung von Fäden, Fasern oder Folien.

8. Verfahren zur Herstellung von Fäden auf der Basis von Polycaprolactam nach einem der Ansprüche 3 bis 5 oder hergestellt nach einem der Ansprüche 1 oder 2 durch Schnellspinnen bei Abzugsgeschwindigkeiten von mindestens 4000 m/min.

9. Fäden, hergestellt gemäß Anspruch 8.

10. Verwendung der gemäß Anspruch 6 oder 8 hergestellten Fäden zur Herstellung von Fasern und Flächengebilden.

11. Fasern und Flächengebilde, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 10.

THIS PAGE BLANK (USPTO)